Aufschliessung von Erzen im Chlor- und Bromstrome zum Zwecke der quantitativen Analyse

Preisgekrönte Arbeit

Vergleichende Untersuchung

über die

Aufschliessung von arsen-, antimon- und schwefelhaltigen Erzen im Chlor- und Brom- (Kohlensäure)-Strome zum Zwecke der quantitativen Analyse.

Von der K. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation

verfasst und vorgelegt von

Ernst Schäfer aus Würzburg.

Referent: **Professor Dr. Wilhelm Muthmann,**

Correferent: **Professor Dr. Andreas Lipp,**

Tag der mündlichen Prüfung: 22. November 1905.

Wiesbaden.
C. W. Kreidel's Verlag.
1906.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

Meinen lieben Eltern

gewidmet!

I.

Die Aufschliessung vieler natürlicher Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen durch Chlorgas ist einer der wenigen Prozesse in der quantitativen Analyse, die fast in allem ihre erste Form beibehalten haben, trotzdem sie seit alter Zeit beliebt und für gewisse Zwecke unentbehrlich sind. Seit der Einführung durch Berzelius und der Vertiefung durch Heinrich Rose sind beinahe hundert Jahre vergangen, ohne dass man von einer prinzipiellen Abänderung oder einer wichtigen Verbesserung der Chlor-Aufschliessung gehört hat. Nichts spricht mehr für die Vortrefflichkeit dieser Methode. Denn erst müssen Mängel zu beseitigen sein, wenn ein Bedürfnis nach Verbesserung bestehen soll; fehlen diese, so hat man keinen Grund, vom Bewährten abzugehen. Die Aufschliessung im Chlorstrome hat eben in der von Rose festgelegten Art und Weise nie etwas zu wünschen übrig gelassen, wenigstens in den Fällen, in welchen man sich ihrer bediente.

Angesichts der guten Dienste, die das Brom in der analytischen Chemie leistet, hat in neuerer Zeit A. Brand[1]) vorgeschlagen, dasselbe statt Chlorgas beim Aufschliessen schwer zersetzbarer Sulfide zu verwenden, und zwar in Form von Bromstangen, das heisst in Kieselgur absorbiert. Dieser Vorschlag wurde bald darauf von Jannasch[2]) weiter ausgearbeitet und als vollkommener und glücklicher Ersatz für

---

[1]) Diese Zeitschrift **26**, 222 (1887).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **40**, 230 u. 237.

das alte Verfahren hingestellt. Es bieten ja die physikalischen Eigenschaften des Broms gegenüber dem Chlorgase viele bequeme Operationen, die es ihm ermöglicht haben, bei manchen analytischen Prozessen das Chlor vollständig zu verdrängen. Im allgemeinen hat Brom geringere Reaktionsfähigkeit als Chlor, ein Umstand, der in der quantitativen Analyse mitunter gerade von Vorteil ist. Die Neuerung Jannasch's musste daher jedem Analytiker von vorn herein sympathisch erscheinen und Veranlassung geben, damit wenigstens eine Probe zu machen. Es ist nun höchst auffallend, dass trotz der Entschiedenheit, mit welcher Jannasch für die Brom-Methode eintrat, von den vielen seit jener Zeit erschienenen Lehr- und Handbüchern der analytischen Chemie — ausgenommen Jannasch's »Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse« — kaum eine Notiz von dem neuen Verfahren genommen ist. Es schien also dieser Vorschlag wenig Widerhall gefunden zu haben.

Trotzdem wäre es am Platze gewesen, zu den Ausführungen Jannasch's Stellung zu nehmen, da er allerlei Mängel an der alten Chlormethode festgestellt und dadurch zum erstenmal das bewährte Verfahren einigermafsen in Misskredit gebracht hat. Hatte sich beispielsweise Post[1]) in der günstigsten Weise über die Methode von Rose geäussert: »bei der Wichtigkeit, welche die Analyse durch Chlor gerade bei den Fahlerzen und einigen anderen blei- und antimonhaltigen Verbindungen besitzt, mag es gestattet sein, hier näher auf die schöne, zuerst von Berzelius angegebene Methode einzugehen«, so gibt es keinen offensichtlicheren Wiederspruch, als wie Jannasch[2]) darüber urteilt:

»Alle diese Trennungen können auch in einem Chlorstrom ausgeführt werden, allein die grösseren Schwierigkeiten und Mängel eines solchen Apparates, die im höchsten Grade lästigen Eigenschaften des Chlors und vor allem die Tatsache, dass die unter den gegebenen Versuchsverhältnissen gebildeten Chloride des Bleis, Kupfers, Zinks und besonders des Eisens viel flüchtiger sind als die korrespondierenden Bromide, sich also äusserst leicht dem Arsen etc. beimengen, sprechen zur Genüge zu Gunsten der Brommethode, welche daher im Vergleich zu jener nicht nur einfacher und angenehmer, sondern auch rationeller und genauer ist, weshalb das Chlorverfahren immer seltener Anwendung

---

[1]) Chemisch-technische Analyse 1882, S. 280.
[2]) Prakt. Leitf. d. Gew. Anal. 2. Aufl., S. 224.

findet«. — Der Schlusssatz dieser Stelle deckt sich allerdings nicht ganz mit den tatsächlichen Verhältnissen; die Vorzüge des Bromverfahrens sind aber hier so unzweideutig ausgesprochen, dass es unerklärlich erscheinen muss, dass diese Kritik Jannasch's von keiner Seite weder Zustimmung noch Widerspruch gefunden hat, umsomehr als es sich um eine nicht nur für wissenschaftliche und Übungs-Zwecke wichtige, sondern auch um eine für die Technik wertvolle Methode handelte.

Veranlasst durch ein Preisausschreiben der chemischen Abteilung an der K. Technischen Hochschule in München und bei der weiteren Ausführung von Professor Lipp in dankenswerter Weise unterstützt, suchte ich auf vergleichendem Wege festzustellen, in wieweit Jannasch's Urteil über die alte Methode und über die Vorzüge der Anwendung von Brom zutreffend ist. Eine derartige Entscheidung konnte aber nur dann überzeugende Kraft und praktischen Wert besitzen, wenn über sämtliche Erscheinungen bei diesem Prozesse vollständige Klarheit geschaffen war. Es ergab sich daher von Anfang an die Notwendigkeit, die Untersuchung in möglichst allgemeiner Weise durchzuführen. Waren einmal die Gesetzmäfsigkeiten bei derartigen Aufschliessungen festgestellt, so waren die Grundlagen einer zuverlässigen Beurteilung und sicheren Entscheidung der Frage gegeben. Im günstigen Falle musste die Aufgabe zu den dankbarsten und lohnendsten der quantitativen Analyse gehören, da sich auf Grund genauer Prüfungen und plausibler Erklärungen sofort wichtige und praktisch verwertbare Konsequenzen ergeben konnten.

II.

Im Handbuche der analytischen Chemie von Heinrich Rose[1]) finden sich sehr ausführliche Angaben über die Aufschliessung schwefelhaltiger Mineralien im Chlorstrom. Es sind dies meist Resultate der überaus zahlreichen und eingehenden Untersuchungen, welche den genialen Forscher vielleicht die meiste Zeit seiner fruchtbaren Tätigkeit auf dem Gebiete der Mineralienanalyse beschäftigt haben. Bekanntlich verdankt Mineralogie wie analytische Chemie den Arbeiten von Heinrich Rose einige der wertvollsten Aufschlüsse über die wichtigeren Sulfide und ähnliche Gattungen, die ihm einen dauernden Platz unter den ersten Grössen geschaffen haben; auch er zählt zu den Altmeistern der Chemie. Aus diesen Gründen dürften seine Ausführungen, die

[1]) 6. Aufl. 1871, S. 479—489.

übrigens durch eine fast hundertjährige praktische Anwendung sanktioniert sind, als in jeder Hinsicht tadellos und unumstösslich angesehen werden; ich durfte ohne Kontrolle auf ihnen weiterbauen und mich auf sie beziehen.

So befriedigend und gründlich aber Rose's Angaben über diesen Gegenstand sind, so war für meinen Zweck daran noch etwas zu ergänzen; in dem ganzen, über zehn Druckseiten ausfüllenden Artikel über die Zerlegung der Schwefelmetalle durch Chlorgas sind nur Tatsachen konstatiert, die Resultate der Untersuchungen und die Fälle der Anwendbarkeit für die Praxis angegeben. Eine nähere Begründung, welche die Verschiedenheit der einzelnen Mineralien im Verhalten gegen Chlorgas erklärt und auf allgemeinere Tatsachen zurückführt, war allerdings hier nicht nötig; sie konnte jedoch nicht entbehrt werden, wenn es sich um eine vergleichende Untersuchung und Beurteilung zweier Aufschliessungsmethoden handelte.

Noch mehr Ergänzungen waren notwendig an den Angaben Jannasch's über das Aufschliessen mit Brom, die im Zusammenhange im »Praktischen Leitfaden der Gewichtsanalyse«[1]) wiedergegeben sind. Hier ist nur eine bestimmte Anzahl von Beispielen berücksichtigt, ohne Andeutung, wie sich die Aufschliessung bei den übrigen Schwefelmetallen gestaltet. Sehr genau sind zwar die Einzelheiten und Regeln für die Vorbereitung und die Ausführung der Versuche dargelegt, doch genügt dies nicht, um einen Einblick in das innere Wesen des Vorgangs zu gewinnen.

Dieser Umstand machte es im Verein mit weniger wichtigen Gründen notwendig, sämtliche Untersuchungen, von denen bei Rose und Jannasch die Rede ist, nachzuprüfen. Damit sollte also erreicht werden, für möglichst viele Fälle das Gemeinsame herauszufinden, und hierfür eine einfache Beziehung aufzustellen. Die hierzu ausgeführten Versuche waren orientierend, brauchten also nicht mit abgewogenen Mengen gemacht zu werden.

Ich bediente mich von Anfang an des Rose'schen Apparates mit der Abänderung, dass ich statt einer Kugelröhre eine einfache Kaliglasröhre (sogenanntes Verbrennungsrohr) wählte, die am einen Ende rechtwinklig ausgezogen und luftdicht mittels Korkstopfens in ein Péligot-Rohr eingesetzt war. Die Substanz wurde in einem Porzellanschiffchen,

---

[1]) 2. Aufl. S. 219—239.

gleichmäfsig darauf verteilt, eingeführt. Diese Anordnung wird mehrfach empfohlen unter anderen von Classen[1]). Der von Jannasch konstruierte Einschliffapparat ist ohne Zweifel sehr handlich, dürfte sich jedoch wegen der Kostspieligkeit keiner grossen Beliebtheit erfreuen, abgesehen davon dass er schwer zu reinigen ist, und das Glas wegen des leichten Einschmelzens von Substanzteilchen sehr bald seinen Glanz verloren hat. Auch beim Aufschliessen mit Brom genügt der einfache Apparat, nur ist öfteres Erneuern der Korkverbindungen nötig. Eine Erleichterung bietet die Kaliglasröhre insofern, als man sich der Bromstangen bedienen kann, die am besten in ein Stück dünnes Glasrohr eingebracht — um Abbröckeln und Verunreinigung der Kaliglasröhre zu vermeiden — und hinter das Schiffchen geschoben werden. Durch einen etwas lebhaften Kohlensäurestrom wird leicht alles Brom ausgetrieben und kann die Zerzetzung bewirken. Nach dem Gebrauche kann die leere Kieselgurstange leicht mit Hilfe einer Pipette wieder mit sorgfältigst gereinigtem und getrocknetem Brom aufgefüllt und ohne weiteres neuerdings verwendet werden. Wird das Brom, wie Jannasch angibt, einem Zylinder oder einer Woolf'schen Flasche entnommen, durch welche Kohlensäure geleitet wird, so ist ein stärkerer Gasstrom erforderlich, um in derselben Zeit gleiche Mengen von Bromdampf wegzuführen, wie bei Verwendung von Bromstangen.

Der Apparat zur Entwicklung von Chlorgas hat durch Winckler eine sehr brauchbare Verbesserung erfahren, indem die Benutzung des Kipp'schen Apparats unter Verwendung von Chlorkalkwürfeln ermöglicht wurde.[2]) Der von Rose angewandte Braunstein-Apparat ist natürlich schwieriger zu regulieren und verursacht viele Unannehmlichkeiten. Die Erleichterung und das rationellere Arbeiten, welches ein solcher Chlor-Entwicklungsapparat gewährt, hätten schon längst Veranlassung geben sollen, die Aufschliessung im Chlorstrom einer Revision zu unterziehen, insbesondere das Gebiet ihrer Anwendbarkeit zu erweitern. Freilich muss der Chlorkalkapparat vorzüglich schliessen, sonst hat man beständig Unanehmlichkeiten und Störungen; es ist gut, in die mittlere Kugel an der Verengung einige Glas- oder Tonplättchen einzulegen, um das Herunterfallen der Würfel zu verhindern. Ist der Apparat in Ordnung, so kann man leicht mit einem Kilogramm Chlorkalk-Würfel mehrere Wochen lang arbeiten.

[1]) Handbuch d. anal. Chemie 1900, S. 219.

[2]) Ber. d. deusch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 184.

An das erste als Vorlage dienende Péligotrohr schliesst sich zweckmäfsig ein zweites an, auf das man eine mit befeuchtetem langfaserigen Asbest gefüllte Röhre von der Form der Chlorkalziumröhren rechtwinklig aufsetzt. Glaswolle zu benutzen, ist deshalb nicht tunlich, weil dieselbe sehr leicht von Chlor angegriffen wird, wobei merkliche Mengen von Bleiverbindungen aus den Glasfäden herausgelöst werden. Steht kein Abzug zur Verfügung, so verbindet man das Asbestrohr mit einem Natronlauge enthaltenden Kölbchen, um den Überschuss von Chlor oder Brom aufzunehmen.

Das typische Beispiel für die Aufschliessung im Chlor- oder Bromstrome ist die Fahlerz-Analyse. Ich begann die Versuche mit der Zersetzung eines Fahlerzes aus Müsen (Siegener Land), von dem zirka 1 *g* in gleichmäfsiger Dicke auf das ganze Schiffchen verteilt zunächst mit Chlorgas, das mit Wasser gewaschen und mit konzentrierter Schwefelsäure und Chlorkalzium getrocknet war, behandelt wurde. Schon bei der Einführung des Erzes in die Chloratmosphäre, waren Veränderungen in der Farbe wahrzunehmen; ausserdem erwärmte sich der Teil der Röhre, wo das Schiffchen war, sehr stark. Sobald der Gasstrom etwas lebhafter ging, destillierten grosse Mengen dicker, weisser Dämpfe in die Vorlage über; in diesem Falle war die Absorption der Dämpfe selbst bei Anwendung zweier Péligotsrohre unvollständig und die zur Ableitung des Überschusses von Chlor dienende, mit feuchter Glaswolle gefüllte Röhre enthielt nach Beendigung des Versuches soviel Arsen, Antimon und Schwefelsäure, dass ich eine quantitative Absorption stark bezweifelte. Wie bei allen analytischen Prozessen durfte auch hier nur langsam und gleichmäfsig verfahren werden. Nachdem die erste heftige Reaktion nachgelassen hatte und die Röhre wieder kalt geworden war, wurde das Schiffchen vorsichtig erwärmt, solange bis nur noch rote Dämpfe von Eisenchlorid in die Vorlage übertraten. Nach zirka $^1/_2$ Stunde seit Beginn der Reaktion wurde das Schiffchen herausgenommen und in einem Becherglase mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt. Bis auf einen sehr geringen Rückstand, der teilweise in Ammoniak löslich war, also Chlorsilber enthielt, ging alles in Lösung. Ich überzeugte mich, dass der Rückstand keinen Schwefel, kein Arsen und Antimon enthielt, indem ich ihn mit rauchender Salpetersäure oxydierte und mit Salzsäure eindampfte. Ein Teil wurde nach dem Aufnehmen mit Wasser und dem Abfiltrieren von dem Rückstand auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum, auf Arsen, Antimon, Kupfer etc. mit Schwefel-

wasserstoff geprüft. In keinem Falle wurde eine Reaktion erhalten; das Fahlerz war somit quantitativ aufgeschlossen.

Eine andere Probe desselben Erzes wurde mit Brom im Kohlensäurestrom zersetzt. Für 1 *g* Substanz wurden zirka 10 *g* Bromstangen, deren Gehalt an Brom etwa 60—70 % ist, in eine entsprechend längere Verbrennungsröhre eingebracht und ein langsamer Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet. Die Erwärmung der Röhre war bedeutend schwächer als beim ersten Versuch, die Reaktion also weniger energisch; nur wenn erwärmt wurde, konnte das Übertreten dicker Dämpfe beobachtet werden. Dabei destillierten auch rote Flüssigkeitströpfchen mit über, die in der Absorptionsflüssigkeit nicht verschwanden, sondern sich zu Boden setzten und bei näherer Untersuchung am Schlusse des Versuches sich als eine Verbindung von Brom mit Schwefel herausstellten, die nur sehr langsam von Wasser in Bromwasserstoff, Schwefel und Schwefelsäure zersetzt wird. Bei der Aufschliessung im Chlorstrom treten solche ölige Tropfen entweder gar nicht auf oder sie zersetzten sich bald zu Schwefelsäure und Salzsäure, ohne dass es zur Abscheidung von festem Schwefel kommt, wenigstens so lange freies Chlor in der Absorptionsflüssigkeit enthalten ist. Im weiteren Verlaufe wurde genau so verfahren wie beim ersten Versuche; nach einer halben Stunde wurde das Schiffchen herausgenommen und der Inhalt gelöst. Der Rückstand enthielt im Gegensatz zu früher noch zahlreiche unzerlegte Erzpartikelchen: diese Probe war also in $^1/_2$ Stunde nicht vollständig zersetzt. Eine andere Probe desselben Erzes enthielt auch nach einstündiger Behandlung noch unzersetzte Substanzteilchen, eine dritte Probe war dagegen nach zweistündiger Einwirkung vollständig zersetzt. Das wurde durch Prüfung des Rückstandes in der angegebenen Weise mit Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff festgestellt. — Die Fahlerzanalyse lässt sich demnach durch Brom im langsamen Kohlensäurestrom ebenso quantitativ bewerkstelligen wie mit Chlor, wenn auch viel längere Zeit dazu erforderlich ist.

Weitere Folgerungen, beziehungsweise Untersuchungen des Vorganges bei diesen Aufschlüssen konnten nur wenig Zweck haben, da es zu schwer war, bei einer so komplizierten Verbindung die Unterschiede der einzelnen Glieder in ihrem Verhalten dem Chlorgas oder Bromdampf gegenüber aufzufinden. Es mussten einfachere Formen gewählt werden, um einen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen. Ich nahm daher zu den weiteren Untersuchungen die Grundformen der

Fahlerzbestandteile also die Sulfide von Arsen, Antimon, Kupfer, Eisen, Zink, Blei oder weniger komplizierte Verbindungen dieser Sulfide untereinander, so Kupferkies, Arsenkies, Glanzkobalt und ähnliche Erze.

Da es mir anfangs nur auf Orientierung und Prüfung der Aufschliessungsfähigkeit ankam, trugen die folgenden Versuche nur qualitativen Charakter. Um Zeit und Material zu sparen, brachte ich manchmal in die Röhre zwei Schiffchen mit verschiedenen Erzproben und nahm dabei nur auf die Rückstände Rücksicht, nicht auf das Destillat. Selbstverständlich waren alle zur Verwendung kommenden Mineralien staubfein gepulvert und vollkommen trocken, ebenso wurde die Röhre nach jedem Gebrauche sorgfältig gereinigt und getrocknet. Ich wählte der Reihe nach folgende Mineralien: 1. Auripigment (Fundort unbekannt); 2. Antimonit (Wolfsberg, Harz); 3. Zinnober (Almaden); 4. Bleiglanz (Ural); 5. Kupferglanz (Cornwallis); 6. Kupferkies (unbekannt); 7. Schwefelkies (unbekannt); 8. Arsenkies (unbekannt); 9. Löllingit (unbekannt); 10. Zinkblende (Freiberg, Sachsen); 11. Kupfernickel (Wittichen, Schwarzwald); 12. Speiskobalt (Schneeberg, Sachsen); 13. Gersdorffit (Chladwing, Steiermark); 14. Ullmannit (Grenbach, Westfalen); 15. Bornit (Michella, Böhmen); 16. Rotgültig (Schemnitz, Ungarn); 17. Quecksilberfahlerz (Heuengrund, Ungarn); 18. Silberfahlerz (Müsen, Westfalen); 19. Kobaltfahlerz (Kaulsdorf, Thüringen); 20. Kobaltarsenkies (unbekannt); 21. Kobaltglanz (Tunaberg, Schweden).

Diese Mineralien wurden sämtlich mit Chlorgas und mit Bromdampf behandelt. Um für beide Verfahren gleiche Bedingungen herzustellen, liess ich den Chlorstrom bei $^1/_2$ *g* Substanz immer $^1/_2$ Stunde langsam darüber streichen, während der durch die Kohlensäure verdünnte Bromdampf in lebhafterem Tempo etwa 1 Stunde darüber geleitet wurde. Dabei wurde die Temperatur möglichst niedrig gehalten, so dass nur geringe Eisenmengen überdestillierten.

Es sollen hier nur die Unterschiede im Verhalten der Mineralien den beiden Aufschliessungsmitteln gegenüber und der Grad ihrer Zersetzbarkeit angegeben werden.

1. Gruppe: spielend leicht mit Chlor, etwas schwieriger mit Brom reagierten: a) die einfachen Sulfide von As, Sb und Fe; b) die Verbindungen dieser Sulfide mit basischen Metallen, also Fahlerz, Rotgültig, Bournonit. Die Zersetzung dieser Erze war immer von Wärmeentwicklung begleitet und innerhalb der angegebenen Zeit bei niederer Temperatur vollständig.

2. Gruppe: Ohne Wärmeentwicklung und langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Wärmezufuhr liessen sich in allen Fällen vollständig zersetzen: Zinnober, Kupferkies, Bornit, Speisskobalt, Löllingit, Ullmannit. — Brom reagierte langsamer und schlechter als Chlor.

3. Gruppe: Nur bei starker Erwärmung und oft unvollständig wurden von beiden Halogenen zersetzt: Arsenkies, Bleiglanz, Kupferglanz, Zinkblende, Kobaltglanz, Kupfernickel. — Bei sehr starker Erwärmung, also bei Temperaturen bis zu dunkler Rotglut gelang die Aufschliessung auch dieser Serie fast immer mit Chlor, im Bromstrom häufig nicht.

Die Ergebnisse dieser Orientierungsversuche decken sich im wesentlichen mit den Angaben von Rose und von Jannasch. Allerdings mussten im Laufe der Untersuchung einzelne Korrekturen, hauptsächlich Erweiterungen vorgenommen werden, doch genügten diese Resultate zunächst vollkommen, um über manche bemerkenswerte Erscheinungen Rechenschaft zu geben.

Es handelte sich in erster Linie darum, den Vorgang zu zerlegen, die Rollen der einzelnen Glieder, sowie die allgemeinen Gesichtspunkte bei diesen Aufschliessungen festzustellen. Der Unterschied im Verhalten der Erze den einzelnen Zersetzungsmitteln gegenüber konnte hierbei zurücktreten.

Abgesehen von Arsen- und Antimonsulfid, die mit grosser Wärmeentwicklung und daher sehr leicht zersetzt werden, ist die leichte Aufschliessbarkeit einfacher Eisenverbindungen im Chlorstrome auffallend, da Eisen zu den basischen Bestandteilen gehört und sich in seinem sonstigen Verhalten den übrigen Schwermetallen anschliesst. Schon Rose hat in dem erwähnten Artikel darauf hingewiesen, ist jedoch bei der Konstatierung der Tatsache stehen geblieben. Man ist leicht zur Annahme geneigt, dass Ferrichlorid, welches hierbei gebildet wird, ebenso wie das Antimonpentachlorid in diesen Aufschliessungen eine besondere Rolle spielt, dass es halogenübertragend wirkt. In vielen Fällen, besonders in der organischen Chemie, wendet man diese Verbindungen direkt zur Chlorübertragung an; es wäre also nichts Neues, was hier gefunden wurde. Über das Wesen der Halogenübertragung, beziehungsweise Kontaktwirkung herrscht noch keine Übereinstimmung, wahrscheinlich ist sie hier durch die leichte Abspaltungsfähigkeit und spätere Adsorption eines Chlor-Atomes ermöglicht. Doch soll auf diese Annahme nicht weiter Gewicht

gelegt werden, da sich eine viel näher liegende Erklärung dafür finden lässt, warum gerade die Sulfide des Arsens, Antimons und Eisens, sowie Verbindungen dieser mit Sulfiden der Schwermetalle besonders leicht von den Halogenen zersetzt werden. Sie gründet sich auf die einfache Tatsache der verschiedenen Flüchtigkeit der gebildeten Verbindungen und die hierdurch geschaffenen Verhältnisse und hat wohl das meiste dazu beigetragen, den springenden Punkt bei der ganzen Sache zu entdecken.

Die einfachste Überlegung weist darauf hin, dass eine Reaktion um so rascher und vollständiger verläuft, je besser das Reagens Gelegenheit hat, mit der Substanz in Berührung zu kommen, mit anderen Worten, je grösser deren Oberfläche ist. Ist das Reagens ein Gas, so wird letztere Forderung dann am besten erfüllt, wenn der Körper immer porös bleibt. Nun werden bei der Zerlegung durch Chlorgas eine Reihe von flüchtigen Körpern gebildet. Treten diese aus der Masse aus, so entstehen neue Poren, Lücken, die vom darüber geleiteten Halogen sofort ausgefüllt werden und daher die Zersetzung ungemein fördern. Sind nur wenige Produkte flüchtig, so ist die Zersetzung bedeutend schwieriger, da die nicht flüchtigen Bestandteile die Aufschliessung der übrigen Substanz aufhalten, die Rolle des Ballastes spielen.

Die Konsequenz dieser Betrachtung führte dazu, die einzig richtige Behandlung der schwierigeren Fälle herauszufinden und die Nachteile festzustellen, die bei Abweichungen von diesem Wege mehr oder weniger zu beobachten sind. Kommt es in erster Linie darauf an, das Gas mit dem Erze an möglichst vielen Stellen in Berührung zu bringen, den Zutritt zum aufzuschliessenden Körper in jeder Weise zu erleichtern, so ist es eine Grundbedingung, der Substanz die grösstmögliche Oberfläche zu geben; noch viel wichtiger ist es aber, dass sie während der ganzen Einwirkung ein gleichmäfsiges, lockeres Pulver bleibt. Letztere Eigenschaft verschwindet aber sofort, wenn die Substanz so stark erhitzt wird, dass sie zusammenschmilzt; sie bildet dann eine zusammengebackene, feste Masse, die sich genau so verhält wie im ungepulverten Zustande und nur dann brauchbar zu zersetzen ist, wenn sie andauernd im Schmelzen erhalten wird. Lässt sich das Material, wie zum Beispiel Fahlerz sehr leicht zersetzen, so gelingt die Aufschliessung auch bei weniger vorsichtigem Arbeiten; der entstandene Schaden wird dadurch ausgeglichen, dass durch die Austreibung der vielen flüchtigen Produkte immer neue Poren gebildet werden, welche die weitere Zersetzung begünstigen.

Nach diesen Gesichtspunkten lässt sich für sämtliche Fälle die gleiche Regel und das gleiche Prinzip aufstellen; es ist dafür zu sorgen, dass alle Teilchen der Substanz Gelegenheit finden, mit dem Aufschliessungsmittel in Reaktion zu treten. Je mehr flüchtige Bestandteile gebildet und fortgeführt werden, je weniger Zersetzungsprodukte also im Rückstande bleiben, um so sicherer kann man auf eine vollständige Zersetzung rechnen. Es muss daher dieses Aufschliessungsverfahren gerade für arsen- und antimonhaltige Mineralien sehr geeignet sein und schon ein geringer Gehalt an diesen Bestandteilen muss das Aufschliessen ganz bedeutend erleichtern. Fehlt ein solcher ganz, so ist die Zersetzung nur bei hoher Temperatur vollständig; es treten hierbei aber leicht Verflüchtigungen von Verbindungen ein, die zurückgehalten werden sollen, so dass dieses Verfahren nicht in allen Fällen vorteilhaft anzuwenden ist.

Von diesem Standpunkte aus lässt sich auch im allgemeinen beurteilen, welches der beiden Halogene sich zur Aufschliessung besser eignet. Es hat sich gezeigt, dass Chlor nicht bloss energischer wirkt, sondern zum Teil auch leichter flüchtige Zersetzungsprodukte liefert; fasst man die Aufschliessung allein ins Auge, so muss dieser Umstand für die Anwendung von Chlor sprechen, für die spätere Analyse kann er jedoch gerade ungünstig sein, so dass jetzt noch nicht ein unbedingter Vorzug ausgesprochen werden kann. Ein prinzipieller Unterschied in der Verwendung der beiden Halogene liess sich in diesen orientierenden Versuchen und auch später nicht finden; man braucht nur beim Aufschliessen mit Brom in der Regel längere Zeit und höhere Temperaturen und ist viel häufiger der Unannehmlichkeit ausgesetzt, dass die Aufschliessung unvollständig erfolgt ist.

III.

Nachdem ich durch die allgemeine, erste Untersuchung die Aufschliessungsfähigkeit durch Chlor und Brom bei den hauptsächlich in Betracht kommenden Erzen geprüft und die Grundlagen und Regeln bei dem Prozesse festgestellt hatte, handelte es sich jetzt darum, die Brauchbarkeit dieser Methoden für quantitative Zwecke zu untersuchen. Es mussten ausserdem, um den leisesten Zweifel zu beseitigen, und jede Zufälligkeit auszuschalten, für die wichtigeren Fälle zuverlässige Zahlenbelege geliefert werden. Eine derartige Feststellung, welche Mineralien durch Chlorgas oder Bromdampf quantitativ aufgeschlossen werden können und welche hierbei nicht vollständig zersetzt werden, ist nicht bei Rose

und nicht bei Jannasch zu finden. Der leitende Gedanke bei diesen genaueren Prüfungen war natürlich der, für alle sulfidischen Erze diese Aufschliessungsart möglich zu machen. Dem konnten nur praktische Schwierigkeiten im Wege stehen; bei den ersten Versuchen hatte es sich schon gezeigt, dass alle Sulfide bei entsprechender Temperatur von den Halogenen angegriffen werden und dass sich in der Regel nur geringe Mengen der Zersetzung entziehen. Durch sorgfältigere, verfeinerte Vorbereitung der Versuche musste sich dieser Übelstand mildern oder ganz beseitigen lassen.

Von grösster Wichtigkeit für das Gelingen der Aufschliessung schwerer zersetzbaren Materials ist es, dass die Erzprobe in der allerfeinsten Pulverform angewendet wird; es muss solange gepulvert werden, bis keine glänzenden Partikel mehr zu sehen sind. Die Bildung von Knöllchen wird leicht dadurch vermieden, dass man das Erz vor dem Abwägen mittels feinen Haarpinsels zerdrückt und dann aus dem Wägegläschen langsam in das Schiffchen schüttet. Zwischen der vorderen Querwand des Schiffchens, an welcher die Öse angebracht ist und der Erzprobe muss ein entsprechender Zwischenraum bleiben, weil die äussersten Partien sich leicht der Zersetzung entziehen, da sie durch die Porzellanwand geschützt sind. Strenge zu beachten ist, dass die Oberfläche der Substanz vollkommen gleichmäfsig und eben bleibt, was man durch vorsichtiges Klopfen an den Wänden des Schiffchens erreicht.

Es handelte sich bei diesen Versuchen also in erster Linie um eine vollständige, quantitative Aufschliessung, das heisst um die Überführung des Sulfids, also des brauchbaren Materials, in den wasserlöslichen Zustand und um die Trennung vom tauben Gestein, der Gangart. Vollständige Analysen oder die quantitative Bestimmung einzelner Bestandteile wäre hier ebenso zeitraubend als überflüssig gewesen. Es genügte vollkommen, nach jeder Operation den Rückstand im Schiffchen unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu lösen und das Unlösliche durch einen gewogenen Gooch-Tiegel von der Flüssigkeit zu trennen. Der Rückstand wurde dann $^1/_2$ Stunde bei 105—110° getrocknet, gewogen und mit dem Rückstande einer andern, mit Königswasser aufgeschlossenen Probe verglichen; lieferten beide Proben — in Prozenten ausgerechnet — gleiche Mengen Gangart, so war die Aufschliessung mit Chlor oder Brom eine vollständige gewesen. Andernfalls liess sich auf diese Weise am ersten ein Bild darüber gewinnen, ob die Aufschliessung bei den einzelnen Mineralien leicht oder schwer geht und ob sie brauchbar ist.

Zur grösseren Sicherheit wurden die unlöslichen Rückstände, welche mit der Gangartmenge der Kontrollprobe übereinstimmten, noch qualitativ auf Schwefel, Arsen und Antimon geprüft, ebenso die Lösungen, welche beim Abfiltrieren der Gangart erhalten wurden; letzteres wurde jedoch später unterlassen, da sich in keinem Falle im aufgeschlossenen Teile auch nur Spuren dieser flüchtigen Produkte nachweisen liessen. — Auf den Inhalt der Vorlagen wurde auch hier keine Rücksicht genommen.

Die leicht aufschliessbaren Erze lieferten von Anfang an gut übereinstimmende Resultate, so dass nur für die schwierigeren Beispiele die Versuche öfters angestellt wurden. Die Versuchsdauer war in allen Fällen 1 Stunde, doch wurde der Brom-Kohlensäurestrom fast doppelt so rasch gehen gelassen und dabei etwas stärker erwärmt.

A. Leicht aufschliessbar:

	a) mit Chlor	b) mit Brom	c) mit Königswasser
Fahlerz:			
Angewandt . .	1,1581 *g*	0,6524 *g*	5,9649 *g*
Rückstand . .	0,0274 «	0,0155 «	0,1360 «
in %	2,33 %	2,37 %	2,28 %
Quecksilberfahlerz:			
Angewandt . .	1,7620 *g*	1,0943 *g*	1,4126 *g*
Rückstand . .	0,0084 «	0,0050 «	0,0076 «
in %	0,48 %	0,45 %	0,54 %
Antimonit:			
Angewandt . .	0,9348 *g*	0,8512 *g*	1,3451 *g*
Rückstand . .	0,2676 «	0,2445 «	0,3856 «
in %	28,63 %	28,72 %	28,67 %
Bournonit:			
Angewandt . .	0,5059 *g*	0,7419 *g*	0,5483 *g*
Rückstand . .	0,0017 «	0,0023 «	0,0017 «
in %	0,33 %	0,3 %	0,28 %
Rotgültig:			
Angewandt . .	0,5190 *g*	0,3820 *g*	0,6617 *g*
Rückstand . .	0,0036 «	0,0027 «	0,0044 «
in %	0,48 %	0,70 %	0,67 %

Zinnober:			
Angewandt . .	1,1472 *g*	0,9706 *g*	0,9055 *g*
Rückstand . .	0,2867 «	0,2384 «	0,2251 «
in %	24,99 %	24,56 %	24,86 %
Speisekobalt:			
Angewandt . .	0,3970 *g*	0,5275 *g*	0,7319 *g*
Rückstand . . .	0,0024 «	0,0031 «	0,0045 «
in %	0,51 %	0,58 %	0,62 %.

Eine grosse Anzahl von Mineralien kann demnach durch Brom ebensogut aufgeschlossen werden wie durch Chlorgas; die Temperatur braucht dabei nicht so hoch genommen zu werden, dass sich grössere Mengen von Eisenverbindungen verflüchtigen.

B. Schwer zersetzbare Erze.

Bei dieser Gruppe, welche in der Hauptsache einfache Sulfide von Schwermetallen darstellt, kommt die energischere Wirkung des Chlors mehr zur Geltung. Bei einer Einwirkungsdauer von etwa 1 Stunde konnten einzelne Erzproben mit Chlor vollständig zersetzt werden, während dies unter gleichen Bedingungen mit Brom häufig nicht gelang. Die Temperatur wurde hierbei je nach Bedarf gesteigert, doch niemals soweit, dass Verflüchtigung von Schwermetallen eintrat.

	a) mit Chlor	b) mit Brom	c) mit Königswasser
Schwefelkies:			
Angewandt . .	0,5832 *g*	0,8790 *g*	0,9250 *g*
Rückstand . .	0,0042 «	0,0077 «	0,0074 «
in %	0,72 %	0,77 %	0,80 %
Arsenkies:			
Angewandt . .	1,3074 *g*	0,3717 *g*	1,1263 *g*
Rückstand . .	0,0120 «	0,0092 «	0,0098 «
in %	0,91 %	2,48 %	0,88 %
Bleiglanz (Rückstand c mit NaOH ausgezogen):			
Angewandt . .	1,3596 *g*	0,7318 *g*	0,9565 *g*
Rückstand . .	0,0081 «	0,0062 «	0,0046 «
in %	0,59 %	0,84 %	0,44 %
Kobaltglanz:			
Angewandt . .	0,2860 *g*	0,3880 *g*	0,8174 *g*
Rückstand . .	0,0038 «	0,0230 «	0,0094 «
in %	1,31 %	5,75 %	1,15 %.

Um Kupferkies, Kupferglanz und Zinkblende vollständig zu zersetzen, müssen bedeutend höhere Temperaturen verwendet werden, da die Zersetzungsprodukte leicht zusammenschmelzen. Hierbei verflüchtigen sich unter Umständen kleine Mengen von Schwermetallen, was für die spätere Analyse störend wirken kann. Auch Bleiglanz, welcher frei von Arsen und Antimon ist, muss, um die letzten Partikel zu zersetzen, zusammengeschmolzen werden, wobei gleichfalls sich Bleichlorid verflüchtigen kann. Es hängt daher von dem Gehalt des Erzes an Verunreinigungen, also an Arsen- und Antimonverbindungen ab, ob sich diese Aufschliessungsmethode im betreffenden Fall empfiehlt. Diese Bemerkungen gelten im allgemeinen für Chlor und Brom, weitere Einzelheiten hierüber werden im nächsten Abschnitte behandelt werden. Für die Aufschliessung allein ist nach den vorstehenden Resultaten Chlor das bei weitem sicherer und schneller zum Ziele führende Reagens. Dass man mit Brom bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur unter Umständen auch zu befriedigenden Resultaten gelangen kann, ist nicht zu bestreiten, doch ist man trotzdem häufig der Unannehmlichkeit ausgesetzt, sobald es sich um schwierigere Fälle handelt, dass die Zersetzung nicht vollständig erfolgt ist; bei Anwendung von Chlor lässt sich dies viel leichter vermeiden, und es kommt höchst selten vor, dass trotz sorgfältiger Arbeit der Versuch verloren ist.

IV.

Der Hauptvorteil dieser Aufschliessungen im Chlor- und Bromstrom besteht in der mit dem Aufschliessen verbundenen Trennung der flüchtigen Zersetzungsprodukte, also der Verbindungen von S, As, Sb, Bi und Hg von den nichtflüchtigen Ag, Pb, Cu, Co, Ni, Fe, Zn. Jannasch hat es als den wichtigsten Vorzug des Bromverfahrens erklärt, dass diese Trennung viel leichter geht wie beim Aufschliessen mit Chlor, weil sich die Chloride von Eisen, Zink, Blei und Kupfer viel leichter dem Arsen Antimon etc. beimengen und in die Vorlage überdestillieren.

Diese Bemerkung ist nur teilweise richtig. Beim Vergleich der Siedepunkte von den entsprechenden Verbindungen, welche in neuerer Zeit vorzugsweise von V. Meyer festgestellt wurden, zeigt sich, dass einzelne Chloride bei bedeutend höheren Temperaturen verflüchtigt werden als die entsprechenden Bromide. $ZnCl_2$ siedet bei 730^0, $ZnBr_2$ bei 650^0, $CuCl_2$ zwischen 954^0 und 1032^0, $CuBr_2$ schon bei 861^0—954^0: andere Verbindungen haben fast gleichen Siedepunkt: $BiCl_3 = 447^0$,

$BiBr_3 = 453^0$, $HgCl_2 = 307^0$, $HgBr_2 = 325^0$, ähnlich die Metalloid-Verbindungen: $S_2Cl_2 = 139^0$, $S_2Br_2 = 190^0$, $AsCl_3 = 130^0$, $AsBr_3 = 220^0$, $SbCl_3 = 220^0$, $SbBr_3 = 280^0$. Über die Siedepunkte von Chloriden und Bromiden des Bleis, Eisens, Kobalts, Nickels liegen keine Bestimmungen vor, trotzdem muss mit Bunsen angenommen werden, dass die Flüchtigkeit der verdampfenden Haloidverbindungen ihrem Äquivalentgewichte proportional sei. Es müssen demnach im allgemeinen Bromide flüchtiger sein als Chloride, da diese Regel kaum auf Flammenreaktionen beschränkt ist.

Wenn trotzdem kleine Mengen von Chloriden ins Destillat gelangen, während die entsprechenden Bromide leichter zurückzuhalten sind, so liegt das an ihrer grösseren Sublimationsfähigkeit. Auch bei geringer Wärmezufuhr treten infolge der Reaktionswärme häufig höhere Temperaturen auf, wodurch einzelne Teilchen zur Sublimation gebracht und dann vom Chlorstrom mitgerissen werden. Dies gilt in erster Linie für die Eisenverbindungen.

Selbst bei relativ tiefer Temperatur, also schon bei 150^0, pflegen nachweisbare Mengen von Ferrichlorid mit den Arsen- und Antimonverbindungen überzudestillieren. Schliesst man daher mit Chlorgas auf, so gelingt die Trennung des Eisens von Arsen und Antimon unter keinen Umständen vollständig, weil die angegebene Temperatur erforderlich ist, um alles Arsen und Antimon zu verflüchtigen. Anders liegt die Sache bei Anwendung von Brom. Handelt es sich um ein leicht zersetzbares Erz, so ist eine Trennung des Eisens von den flüchtigen Verbindungen möglich, wenn während des ganzen Prozesses die Temperatur niedrig gehalten wird. In den meisten Fällen wird es aber fraglich sein, ob unter diesen Bedingungen das Erz vollständig aufgeschlossen werden kann. Schwefelkies zum Beispiel wird von Brom nur bei höherer Temperatur vollständig zersetzt; eine geringe Beimengung dieses Minerals wird in den meisten Erzen vorhanden sein; hat man es also mit nicht vollkommen reinem Material zu tun, dann muss stets etwas Eisenbromid verflüchtigt werden. Lediglich bei ganz einheitlichen Mineralindividuen, wie sie nur bei Kristallen vorliegen, darf man auf vollständiges Zurückhalten des Eisens bestehen, andernfalls riskiert man, dass die ganze Aufschliessung misslungen ist. Man muss ferner etwas Eisenbromid mit überdestillieren lassen, wenn Wismut im Erze enthalten ist, damit dieses sicher verflüchtigt wird. Übrigens verursacht das Mitreissen von Eisenverbindungen keine nennenswerten

Störungen, da es im Destillat leicht auf chemischem Wege abzusondern ist; dagegen gewährt der leicht erkennbare rote Eisenbromiddampf, beziehungsweise die schillernden Kriställchen sichere Anhaltspunkte, wann die Destillation zu beendigen ist. Es ist daher nicht ratsam, auf Kosten der sicheren Aufschliessung und Trennung der leichter flüchtigen Bestandteile darauf zu bestehen, dass sämtliches Eisen im Rückstande bleibt. — Der von Jannasch neuerdings gelegentlich der Analyse des Kobaltglanzes gemachte Vorschlag, gleichzeitig Brom und Chlorgas zur Aufschliessung zu verwenden[1]), ist mit Vorsicht aufzunehmen; danach soll alles Eisen zurückgehalten werden können. Es ist nicht ausgeschlossen, dass dies bei grossem Überschuss von Brom und bei sehr geringem Eisengehalt in einzelnen Fällen gelingt; in der Regel hat aber diese Anordnung keinen Vorzug vor einem einfachen Chlorapparat, sie wirkt etwa so, wie ein verdünnter Chlorstrom.

Eine Verflüchtigung von Chlorzink tritt erst bei ziemlich hoher Temperatur ein und lässt sich bei der Destillation im Chlorstrom ebenso leicht verhindern wie im Bromstrom. Hat man es mit grösserem Zinkgehalte zu tun, so muss man sehr stark erhitzen, da diese Verbindungen schon bei ihrer Bildung schmelzen $ZnCl_2$ Smp. 262°, $ZnBr_2$ Smp. 395° und dadurch die Poren der Substanz verstopfen. In diesem Falle ist nur dann auf eine quantitative Aufschliessung zu rechnen, wenn der grösste Teil des Zinks verflüchtigt wird. Da hierbei auch andere Schwermetalle teilweise mitgerissen werden, so empfiehlt sich bei Erzen mit grossem Zinkgehalt die Aufschliessung im Chlorstrome ebenso wenig wie im Bromstrome, so lange man nicht Mittel hat, um diesem Übelstande entgegenzutreten. — Die teilweise Verflüchtigung von Zinkverbindungen hat keinen störenden Einfluss auf die spätere Analyse; ebenso wie Eisen kann das Zink bei Vereinigung der entsprechenden Filtrate schliesslich in einer Portion bestimmt werden.

Die Quecksilber- und Wismutverbindungen verhalten sich in beiden Fällen analog.

Kupferchlorid ist bei Temperaturen unter der dunklen Rotglut absolut unflüchtig: beim Erhitzen über 500° können sich Spuren verflüchtigen, Kupferbromid ist bei dieser Temperatur mindestens ebenso leicht flüchtig.

Das einzige Metall, dessen Bromid in Bezug auf Verflüchtigung

---

[1]) Prakt. Leitf. d. Gewichtsanalyse 1904. S. 238.

einen brauchbaren und wesentlichen Unterschied gegenüber der Chlorverbindung aufweist, ist das Blei. Wird Bleiglanz bei sehr hoher Temperatur mit Chlor behandelt, so werden nachweisbare Mengen Chlorblei, wahrscheinlich mechanisch, mitgerissen, während beim Bromid keine Destillation unter diesen Umständen eintritt. Diese Verschiedenheit ist jedenfalls die Veranlassung gewesen, dass die Brommethode überhaupt ans Tageslicht gebracht wurde. Wenn man genötigt ist, stark zu erhitzen und ein Erz mit grossem Bleigehalt zu zersetzen, so ist ohne Zweifel die Anwendung von Brom vorteilhafter. Dabei darf jedoch nicht vergessen werden, dass sich bei hohen Temperaturen leicht Kupferbromid verflüchtigt, wodurch der Vorteil der Aufschliessung im Bromstrome stark herabgesetzt wird. Nur wenn es sich um sehr reinen Bleiglanz handelt, ist die Aufschliessung mit Brom vorzuziehen, doch wird man in einem solchen Falle überhaupt nicht eines dieser trockenen Verfahren in Anwendung bringen, da dieses Mineral, wenn frei von fremden Beimengungen, besonders Arsen- und Antimonsulfid, leicht durch konzentrierte Salzsäure zu zersetzen ist. Unsere Aufschliessungsmethoden setzen erst dann mit Notwendigkeit ein, wenn arsen- und antimonhaltiges Material vorliegt, und es sind gerade diese Bestandteile, welche die Zersetzung bei verhältnismäfsig tiefer Temperatur möglich machen, wobei eine Verflüchtigung von Blei- oder Kupferchlorid so gut wie ausgeschlossen ist. — Also nur in einem einzigen Fall, der eigentlich nicht in den Rahmen dieser Abhandlung gehört, lässt sich ein Vorzug des Bromverfahrens erkennen.

Kobalt und Nickel sind, was Verflüchtigung ihrer Halogenverbindungen anbelangt, die einzigen Schwermetalle, die keine Schwierigkeiten verursachen. Bei sehr starkem Erhitzen tritt wohl Sublimation ein, doch gelangt bei einigermafsen vorsichtigem Arbeiten nicht eine Spur in die Vorlage. Da sie nicht zusammenschmelzen, können sie ohne Gefahr stark erhitzt werden, wodurch die Aufschliessung solcher Erze sehr angenehm wird. Kobaltglanz, bisher für eines der am schwersten zersetzbaren Mineralien gehalten, lässt sich mit Leichtigkeit im Chlorstrome aufschliessen, wenn man unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmafsregeln höhere Temperaturen in Anwendung bringt. Mit Brom kann die Zersetzung bei höherer Temperatur auch leichter bewirkt werden, sie ist jedoch nicht so sicher wie mit Chlor.

Das Ergebnis dieser Überlegungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass zwar in einzelnen Fällen mit Brom eine bessere Trennung der

flüchtigen Zersetzungsprodukte von Eisen und Blei erreicht werden kann, dass man aber im Interesse einer sicheren quantitativen Aufschliessung meistens auf diesen Vorteil verzichten muss. In diesem Sinne bleibt der unbedingte Vorzug der Chlormethode unangetastet.

V.

Bei den leicht aufschliessbaren Erzen musste die Zersetzung bei ziemlich tiefer Temperatur durchgeführt werden, weil gewöhnlich der Prozess selbst Wärme entwickelte und fast energischer verlief als wünschenswert war. Eine Erwärmung war nur am Ende der Reaktion erforderlich, um die letzten flüchtigen Anteile überzutreiben. Anders verhält es sich mit den einfachen Sulfiden, die wenig oder keine Beimengungen von Arsen- oder Antimonsulfid enthalten; diese müssen in der Regel stark erwärmt werden, und es ist um so leichter, sie vollständig zu zersetzen, je höher man dabei mit der Temperatur gehen darf. Bei derartigen Aufschlüssen muss nicht bloss überschüssiges Reagens angewandt werden, sondern, um sicher zu gehen, die Einwirkung längere Zeit und bei höherer Temperatur, als unbedingt nötig, vor sich gehen. Jannasch schreibt vor, die Aufschliessungen bei bestimmten Temperaturen vorzunehmen und sich hierzu eines Luftbades zu bedienen; abgesehen davon, dass dieser Weg sehr umständlich und zeitraubend ist, ist hierzu Voraussetzung, dass man es mit ganz einheitlichem Material zu tun hat, dessen Zusammensetzung vorher bekannt ist. Schwefelkies wird beispielsweise bei 230°, bei welcher Temperatur bereits Eisenbromid zu destillieren beginnt, kaum von Brom zersetzt, so dass eine kleine Beimengung dieses verbreiteten Minerals eine Erzanalyse nach Jannasch's Vorschrift illusorisch macht. Hat man sich aber einmal mit der Verflüchtigung von Eisen eventuell auch von Zink abgefunden, dann darf man die Temperatur beträchtlich steigern und erspart dadurch viel Zeit und Arbeit. Bei vielen Blei- und Kupfererzen tritt leider auch eine Verflüchtigung von Blei und Kupfer ein, wenn man hohe Temperaturen zur Aufschliessung nötig hat. Hauptsächlich aus diesem Grunde erfreut sich die Chlormethode keiner allgemeinen Anwendung. Sie wird nur für die leichtesten Fälle genommen, da wo man mit anderen Methoden schlechte Erfahrungen gemacht hat, besonders für Erze mit starkem Gehalte an Blei, Antimon und Arsen.

Es musste dessen ungeachtet der Versuch gemacht werden, die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auch auf schwierigeres Material auszudehnen und es zu einem, für sämtliche sulfidischen Erze brauchbaren

zu gestalten. Da praktisch alle schwefelhaltigen Mineralien bei entsprechender Temperatur durch Chlor und Brom zersetzt werden können, so war nur eine Schwierigkeit zu beseitigen, es musste verhindert werden, dass Kupfer- oder Bleisalze in die Vorlage gelangten. Es bietet ja keine Schwierigkeit, diese kleinen Mengen im Destillate abzusondern und zu bestimmen, man verliert aber den grossen Vorteil, welcher gerade diese Methoden wertvoll macht, dass eben Blei und Kupfer von den übrigen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe von Haus aus getrennt sind.

Ich versuchte zunächst diese Verflüchtigung von Kupfer und Blei dadurch zu verhindern, dass ich der Röhre aus Kaliglas eine dem von Jannasch konstruierten Einschliffapparat ähnliche Form gab, wodurch die sublimierten Schwermetallverbindungen abgekühlt und zurückgehalten werden sollten. Trotz vorsichtiger Arbeit gelangten beim Aufschliessen von Bleiglanz im Chlorstrome fast regelmäfsig nachweisbare Mengen von Bleichlorid in das Destillat, sobald der Inhalt des Schiffchens zum Schmelzen gebracht wurde.

Bessere Erfahrungen machte ich mit folgender Anordnung. Vor das Schiffchen wurde, die Röhre ausfüllend, eine etwa 5 *cm* lange Schicht gereinigten und getrockneten Asbestes eingeführt und mit einem Glasstabe leicht zusammengedrückt. Jetzt durfte das Schiffchen sehr stark, sogar über dunkle Rotglut, erhitzt werden, ohne dass eine Spur Blei in die Vorlage gelangte. Der Asbestpfropfen wurde mittels Flachbrenners und Asbestdrahtnetz auf zirka 300° erwärmt, so dass er wie eine Scheidewand wirkte, welche die bei dieser Temperatur noch gasförmigen Bestandteile passieren liess, alle Blei-, Kupfer- und Zinkverbindungen, die aus dem Schiffchen ausgetreten waren, abkühlte und in den festen Zustand überführte. Selbstverständlich ist diese Vorrichtung nur so lange brauchbar, als es sich um geringe Mengen solcher Verbindungen handelt. Es genügt dann ein einmaliges Auskochen des Asbestes mit Wasser, um alles, was im Asbest zurückgehalten ist, in Lösung zu bringen. Die Röhre muss zu diesem Behufe gesprengt werden. Die beim Auskochen des Asbestes erhaltene Flüssigkeit wurde regelmäfsig auf Arsen, Antimon und Schwefel geprüft, soweit das Erz diese Bestandteile enthielt; es konnte niemals etwas davon nachgewiesen werden; diese Vorrichtung ist daher durchaus einwandsfrei. Soll Quecksilber und Wismut verflüchtigt werden, so ist die Asbestschicht entsprechend stärker zu erhitzen.

Auf diese Weise konnte auch die Zersetzung der widerstandsfähigsten Mineralien innerhalb der kürzesten Zeit durchgeführt werden; eine Grenze bietet nur die Absorption der flüchtigen Bestandteile in der Vorlage; auf 0,2 *g* Schwefel soll man mindestens $^1/_2$ Stunde verwenden. Ausserdem darf die Zersetzung nicht so stürmisch verlaufen, dass Partikel nach vorne, also dem Chlorentwickelungsapparat zu, gerissen werden; es ist deshalb gut, die Verbrennungsröhre etwas länger zu nehmen.

Man kann natürlich dieselbe Anordnung auch für die Brommethode nutzbar machen; man hat hierbei aber höhere Temperaturen und längere Zeit nötig.

Da die Vorbereitung der Versuche durch diese Zutat noch komplizierter wird, so empfiehlt es sich, nur in den nötigen Fällen davon Gebrauch zu machen, nur da, wo eine Verflüchtigung von Blei oder Kupfer zu befürchten ist. Bei einfachen Sulfiden, wie Schwefelkies, Zinkblende ist eine vollständige Zersetzung erst dann sicher, wenn der grösste Teil der Substanz durch Verflüchtigung oder Sublimation aus dem Schiffchen fortgeschafft wird, weil dann das übrige freigelegt wird: mit Hilfe eines vorgelegten Asbestpfropfens lässt sich dies ohne Risiko erreichen, wenngleich eine Trennung des Eisens und Zinks von den flüchtigen Bestandteilen nur in seltenen Fällen quantitativ gelingt.

Die Anwendung des Asbestpfropfens dürfte die einzige Möglichkeit sein, für sämtliche Erze und Hüttenprodukte diese Methoden brauchbar und einwandsfrei zu machen.

Was die Unterschiede beider Methoden in Bezug auf die spätere Analyse anlangt, so machen sich solche eigentlich nur bei der Schwefelbestimmung bemerkbar. Bekanntlich wird Chlorschwefel, besonders wenn er in Verbindung mit $AsCl_3$ und $SbCl_3$ eine höhere Chlorierung erfahren hat, sehr rasch bei Gegenwart von freiem Chlor in Schwefelsäure übergeführt, die entsprechende Bromverbindung zersetzt sich dagegen viel langsamer mit Wasser und fast immer unter Abscheidung von Schwefel. Um dies zu vermeiden, hat Jannasch vorgeschrieben, die Vorlageflüssigkeit sofort nach Beendigung des Versuches mit einer reichlichen Menge flüssigen Broms einzudampfen. Diese an sich unangenehme Operation wird dadurch noch gestört, dass sich hierbei beträchtliche Mengen von $AsBr_3$ verflüchtigen können, wenn man nicht Salpetersäure zusetzt. Nun ist aber bekannt, dass Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpeter-

säure nie richtig bestimmt werden kann und vor jeder Schwefelbestimmung, sei es nach Fresenius oder Lunge ein langwieriges Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure erforderlich ist, um die Stickoxyde zu zerstören. Jannasch[1]) erklärt zwar, die gleichzeitige Anwesenheit von Salpeter- und Salzsäure beeinträchtige die Genauigkeit der Fällung der Schwefelsäure in keiner Weise, und stützt sich hierbei auf ein Referat[2]), das jedoch von der Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum nichts erwähnt, sondern nur die Fällung und Bestimmung des Baryums behandelt. Diese wird kaum durch Salpetersäure gestört, da der schädliche Überschuss an Baryumlösung, der das Mitreissen von Nitraten verursacht, hier ausgeschlossen ist. Wäre dagegen die Behauptung Jannasch's zutreffend, dann hätte das mühevolle Zerstören der Nitrate, welches die meisten Schwefelbestimmungen verlangen, absolut keinen Sinn. Baldige Klärung dieser Frage wäre im Interesse eines jeden Analytikers erwünscht.

Die Fällung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Antimon hat ebenfalls Schwierigkeiten[3]). Fällt man, wie Jannasch angibt, mit Chlorbaryum ohne vorhergegangene Abscheidung des Antimons, so kann nur durch Zusatz grosser Weinsäuremengen ein Mitreissen von Antimon verhindert werden, wobei jedoch leicht etwas weinsaures Baryum mit dem Baryumsulfat ausfällt, das durch Waschen nicht vollständig entfernt werden kann und beim Glühen sich in Karbonat umwandelt. Der Glührückstand muss in diesem Falle mit Salzsäure digeriert und nochmals ausgewaschen werden.

Es ist daher vorteilhafter, die Weinsäuremenge in der Vorlage möglichst einzuschränken und vor der Schwefelsäurebestimmung zuerst Arsen und Antimon mit Schwefelwasserstoff herauszufällen. Die Lösung darf jedoch kein freies Chlor enthalten — dasselbe wird durch Kochen entfernt —, da sonst unter Umständen sich der Schwefelwasserstoff bis zu Schwefelsäure oxydieren könnte. Das Eisen muss, wenn in wägbaren Mengen vorhanden, erst durch Ammoniak entfernt werden. Auch hier stört die Weinsäure.

---

[1]) Prakt. Leitf. 2. Aufl., S. 204; Zeitschrift f. anorg. Chemie 1894, S. 306.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 898. Ref.

[3]) Vergl. Klenker, Studien über Antimonpentasulfid, Journ. f. prakt. Chemie **59**, 187; Fischer, Zeitschrift f. anorg. Chemie **42**, 410.

Hat man mit Chlor aufgeschlossen, so liegen die Verhältnisse für die Schwefelbestimmung im Destillat viel günstiger. Es wird trotzdem von manchen Seiten empfohlen, den Schwefel in einer zweiten Portion, die auf andere Weise aufgeschlossen wird, zu bestimmen, da die fremden Metalle störend wirken. v. Miller und Kiliani[1]) halten es dagegen für zweckmäfsig, den Schwefel nach dieser Methode und die andern Metalle in einer besonderen Portion zu bestimmen, die man nach einer andern Methode oxydiert. — Es ist kein Grund vorhanden, weshalb man nicht beides, die Bestimmung von Arsen und Antimon mit der Schwefelbestimmung, kombinieren könnte, solange das Destillat nicht allzuviele verschiedene Metalle enthält, oder, was bei sehr schwefelreichen Erzen trotz vorsichtiger Arbeit hier und da vorkommt, sich Schwefel in der Vorlage ausscheidet.

Für die Aufschliessung im Bromstrome hat Jannasch einige Beleganalysen geliefert[2]), die selbstverständlich nur dann beweisende Kraft haben, wenn das Verfahren bei den gravimetrischen Bestimmungen einwandsfrei ist, wogegen allerdings aus dem beschriebenen Grunde gewichtige Bedenken erhoben werden müssen.

Da für die Zuverlässigkeit der Schwefelbestimmung auf Grund der Chlormethode bisher keine Belege geliefert sind, analysierte ich zwei Proben eines Kupfer und Blei-freien Arsenkieses. Beide wurden in zirka $^1/_2$ Stunde aufgeschlossen, wobei die Temperatur so gesteigert wurde, dass der Rückstand eisenfrei war. Die Vorlage bestand aus 2 Péligotröhren und einem mit Asbest gefüllten Aufsatzrohr (wie Fig. 1). Das Destillat wurde in ein Becherglas gespült, das Chlor durch Kochen verjagt, dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, das ausgefällte As_2S_5 abfiltriert, ausgewaschen, mit rauchender Salpetersäure oxydiert, mit Magnesia-Mischung in ammoniakalischer Lösung gefällt, vorsichtig geglüht und als $Mg_2As_2O_7$ gewogen. Im Filtrate von der H_2S-Fällung wurde nach dem Verjagen von H_2S das Eisen nach der Lunge'schen Vorschrift abgeschieden und dann erst die Schwefelsäure gefällt.

In der zweiten Probe wurde Eisen mit der Arsensäure nach Küster und Thiel durch Ammoniak abgeschieden, die Schwefelsäure gefällt und das Eisenarseniat durch Ansäuern gelöst und Baryumsulfat nach 2-stündigem Digerieren auf dem Wasserbade abfiltriert.

[1]) Analyt. Chemie, 4. Aufl., S. 384.

[2]) Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse 1904, S. 237 und 239.

Versuch 1. Angewandte Menge: 0,5315 *g*.			berechnet
Arsen	($Mg_2As_2O_7 = 0{,}9953\ g$)	$= 0{,}2408\ g = 45{,}33\ \%$	46,01
Eisen	($Fe_2O_3 = 0{,}2556\ g$)	$= 0{,}1789\ g = 33{,}67\ \%$	34,36
Schwefel	($BaSO_4 = 0{,}7116\ g$)	$= 0{,}0977\ g = 18{,}39\ \%$	19,63
Gangart		$= 0{,}0121\ g = 2{,}28\ \%$	—
		$99{,}67\ \%$	$100{,}00\ \%$

Versuch 2. Angewandte Menge: 0,5658 *g*.

Schwefel ($BaSO_4 = 0{,}7616\ g$) . $= 0{,}1045 = 18{,}47\ \%$.

Die Bestimmung der übrigen Bestandteile gestaltet sich für beide Aufschliessungsmethoden ganz gleich. Da auch bei der Bromierung immer etwas Eisen in die Vorlage oder wenigstens bis zum ausgezogenen Teil der Röhre gelangt, so wird eine Prüfung des Destillats auf Eisen in allen Fällen notwendig. — Das Auflösen des Rückstandes in Chlorwasser nach Jannaschs[1]) Vorschrift ist bei der Aufschliessung mit Brom deshalb nötig, weil Bromblei in heissem Wasser nicht leicht gelöst wird; dabei ist misslich, dass auch unzersetzt gebliebene Substanzpartikel in Lösung gebracht werden und so zu Täuschungen und Fehlern Veranlassung geben können; die Lösung muss daher immer mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure geprüft werden.

VI.

Die eingehende Untersuchung und Gegenüberstellung der beiden Aufschliessungsmethoden hat nirgends einen absoluten und unbestreitbaren Vorzug des Bromverfahrens erkennen lassen, dagegen wesentliche Mängel gegenüber der alten Methode aufgedeckt; dazu gehört in erster Linie, dass sie bei schwerer aufschliessbaren Erzen häufig versagt, während unter denselben Bedingungen Chlor sehr brauchbare Resultate liefert. Da ferner das Brom an und für sich weniger reaktionsfähig ist als Chlor, dazu noch in stark verdünntem Zustand zur Anwendung gelangt, erfordert eine Aufschliessung mit Brom stets längere Zeit und einen lebhafteren Gasstrom, was mitunter Schwierigkeiten bereitet, da ein rasch gehender Kipp'scher Apparat leicht ins Stocken gerät; ausserdem kann die Trocknung des Gases keine vollkommene sein.

Die von Jannasch angeführten Mängel des Chlorentwickelungsapparates bestehen nur so lange, als Chlor nach alter Weise aus Braun-

[1]) Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse 1904, S. 221.

stein und Salzsäure entwickelt wird. Der Chlorkalkapparat nach Winkler funktioniert genau so wie die andern Kipp'schen Apparate, wenn er richtig in Stand gesetzt ist. Dass das Arbeiten im Bromstrome angenehmer sein soll wie mit Chlor, muss sehr dahin gestellt bleiben. Zunächst hat man nicht das unangenehme Trocknen und Reinigen der Bromflüssigkeit; dann kann man zum Aufschliessen denselben Apparat 3—4-mal verwenden, während bei der Bromierung die Korkstopfen, welche die einzelnen Stücke des Apparats verbinden, gewöhnlich nach dem zweiten Gebrauche ruiniert sind. Inwiefern also die Brommethode »einfacher, angenehmer, rationeller und genauer« ist, lässt sich nicht gut einsehen. Dass man zur Not in den meisten Fällen Brom statt Chlor anwenden kann, soll nicht bestritten werden, ein Vorzug ist darin keinesfalls zu erblicken.

Nebenbei hat diese Untersuchung dazu geführt, die grossen Vorteile, welche das Aufschliessen im Chlorstrom bei der Analyse der meisten Erze gewährleistet, in ein helleres Licht zu rücken. Es hat sich ferner gezeigt, dass sich das Gebiet ihrer Anwendbarkeit unter Beachtung gewisser Regeln stark erweitern lässt, dass es mit Hilfe des höchst einfachen Asbestpfropfens gelingt, auch schwierige Fälle auf diese Weise vorteilhaft zu behandeln, so dass schlechtweg jedes sulfidische Erz und Hüttenprodukt durch Chlorgas in sehr kurzer Zeit aufgeschlossen werden kann. Die Bedeutung dieser Methode muss durch ihre Charakterisierung als allgemein anwendbar beträchtlich gesteigert werden. Hatte man ihr gegenüber bisher eine gewisse Abneigung gehabt, die sich nicht so sehr aus der Kompliziertheit des erforderlichen Apparats als aus ihrer beschränkten Anwendbarkeit erklärte, so kann davon nicht mehr die Rede sein, nachdem ihre Brauchbarkeit für die wichtigsten, in Betracht kommenden Materialien festgestellt ist.

Die Vorzüge, die das trockene Aufschliessen vor der Lösung mit Königswasser besitzt, sind in erster Linie darin begründet, dass gleichzeitig eine Trennung von Bestandteilen damit verbunden ist, welche im andern Fall zum mindesten viel Zeit und Umstände erfordert. Es gibt wenig Erze, die nicht in kleinen Mengen Arsen- oder Antimonverbindungen enthalten. Besonders Blei- und Kobalterze enthalten häufig als wägbare Beimengung Wismutsulfid. Die Trennung dieser drei Bestandteile von den übrigen Gliedern der Schwefelwasserstoffgruppe von vorneherein ist eine Wohltat für den Analytiker. Die Bestimmung von Zink und Eisen

wird nur selten ausgeführt, da diese Metalle — abgesehen von Zinkblende — für den Wert des Erzes, das auf Silber, Blei, Kupfer, Kobalt, Nickel, Arsen, Antimon und Schwefelsäure in der Regel verarbeitet wird, von keinem Belange sind; es stört daher kaum, dass sich Eisen und Zink im Rückstand und im Destillat vorfinden.

Für die Praxis muss diese Aufschliessungsart deshalb von unschätzbarem Werte sein, weil sie in überraschender Weise die Bestimmung der meisten Bestandteile auf elektrolytischem Wege vorbereitet und eine Analyse sehr komplizierter Erzmischungen in kürzester Zeit ermöglicht.

Zur Illustration diene ein Fall, bei dem man kaum die Aufschliessung durch Chlorgas bisher in Betracht gezogen hat, die Analyse des Bleiglanzes. Die Zersetzung von Bleiglanz durch konzentrierte Salzsäure geht ziemlich glatt, immerhin wird man zu einem Gramm mehrere Stunden brauchen, besonders wenn er fremde Beimengungen, also Antimon-, Arsen-, Wismutsulfid und Schwefelkies enthält. Ist Arsen vorhanden, so kann man nur dann alles in Lösung bringen, indem man etwas Salpetersäure zusetzt, wodurch jedoch unlösliches Bleisulfat zum Teil gebildet wird. Die Bestimmung des Bleis als Sulfat ist nur dann brauchbar, wenn keine fremden Schwermetalle vorhanden sind, sonst gibt man der elektrolytischen Abscheidung als PbO_2 den Vorzug, die ungleich bequemer und sicherer ist. Zugleich bietet die Elektrolyse die Möglichkeit, in einer Flüssigkeit Blei an der Anode und Kupfer an der Kathode abzuscheiden, so dass zwei vorzügliche Bestimmungen ohne weiteres nach einander vorgenommen werden können. Es setzt aber das Gelingen der Bleibestimmung voraus, dass die Lösung frei von Arsen und Antimon ist; ersteres verhindert die Abscheidung gänzlich, Antimon stört sie wesentlich. Enthält die Lösung Wismut, so fällt dasselbe gleichzeitig mit Kupfer an der Kathode nieder und macht die Kupferbestimmung unmöglich. Die Entfernung von Arsen und Antimon dadurch, dass man den Schwefelwasserstoffniederschlag mit Schwefelammon auszieht, ist sehr umständlich, weil schon Spuren von Arsenverbindungen höchst schädlich sind und deshalb peinlichste Sorgfalt beim Auswaschen geboten ist. Die Trennung von Kupfer und Wismut nach den gebräuchlichen Methoden ist ebenfalls sehr umständlich und zeitraubend. Nun sind Antimon und Wismut Bestandteile, die auch sehr reiner Bleiglanz häufig enthält. Mit dem mir zur Verfügung stehenden

Bleiglanz aus dem Ural wurde eine quantitative Bestimmung der wichtigen Bestandteile, also Blei, Schwefel, Antimon und Wismut durchgeführt (Arsen und Kupfer konnten qualitativ nicht nachgewiesen werden). 0,7225 *g* feinst gepulvertes Material wurden in das Porzellanschiffchen eingewogen und mittels eines Glasstabes, dessen Ende zu einem Häkchen ausgezogen war, in die etwa 25 *cm* lange, mit einer Asbestschicht versehene Verbrennungsröhre, die schon vorher mit Chlor gefüllt war, eingeschoben. Der Asbest wurde während des ganzen Vorgangs ziemlich stark mit einem Flachbrenner, der unter einer Asbestplatte stand, erwärmt. Das Schiffchen wurde anfangs schwach mit fächelnder Flamme, nach 10 Minuten stärker und nach $^1/_2$ Stunde bis zum Schmelzen des Inhalts erhitzt. Dann wurde der Strom abgestellt und das Schiffchen herausgenommen. War das geschmolzene Produkt rein weiss bis hellgelb, so war die Aufschliessung eine vollständige, zeigten sich schwarze Punkte beim Erkalten, dann musste nochmals im Chlorstrome erhitzt werden. Zuletzt wurde die Röhre an der Verengung, wo das Sublimat entfernt worden war, mittels Feilstrichs und heissen Glasstabes gesprengt und sofort ein feuchtes Gläschen über das im Péligotrohr steckende Ende gesetzt. Der Inhalt des Schiffchens wurde in der Reibschale zerkleinert, das Schiffchen zugleich mit dem Asbestpfropfen ausgekocht, letzterer abfiltriert und ausgewaschen. Mit der so erhaltenen Flüssigkeit wurde die möglichst fein gepulverte Schmelze in einem grossen Becherglas in Lösung gebracht, eine Spur Gangart und Chlorsilber abfiltriert und das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Sulfid wurde mit Salpetersäure gelöst und war ohne weiteres zur Elektrolyse geeignet; dabei mussten sich die geringsten Spuren von Kupfer, auch Wismut und Antimon durch Abscheidungen an der Kathode zu erkennen geben. Falls bei der Oxydation sich unlösliches Bleisulfat bildet, wird das Ganze mit NH_3 in der Wärme digeriert und dann mit Salpetersäure angesäuert.

Die Vorlagen wurden einige Stunden beisammen gelassen; dann nach dem Verjagen des Chlors mit H_2S gefällt, der Niederschlag mit Na_2S ausgezogen und aus dieser Lösung Sb nach Classen elektrolytisch bestimmt, der Rückstand wurde gewaschen und als Bi_2S_3 gewogen, eine qualitative Prüfung stellte fest, dass er bleifrei war. — Der Schwefel konnte ebenfalls im Destillate bestimmt werden. Das Erz enthielt ausserdem sehr geringe Mengen Zink und Eisen, die nicht bestimmt wurden.

Analysen-Resultate:

Angewandt 0,7225 *g*.

Erhalten: 0,6933 *g* PbO_2	= 0,6004 *g* Pb	= 83,12 %	Pb
	0,0056 *g* Sb	= 0,78 %	Sb
0,0091 *g* Bi_2S_3	= 0,0074 *g* Bi	= 1,02 %	Bi
0,7079 *g* $BaSO_4$	= 0,0971 *g* S	= 13,45 %	S
		98,37 %	

Die Bleibestimmung allein lässt sich in dieser Weise leicht innerhalb 4 Stunden, vom Beginn der Aufschliessung an gerechnet, durchführen.

Der Fall der Bleiglanzanalyse ist nur ein Beispiel, deren es in der Praxis unzählige gibt; je unreiner ein Erz ist, je mehr Bestandteile es enthält, desto zwingender wird die Notwendigkeit, diesen Weg zu wählen, den einzigen, welcher die Bestimmung sämtlicher Stück ein einer Portion und in völlig exakter, einwandfreier und bequemer Weise möglich macht.

Die Vorzüge der Chloraufschliessung sind damit noch nicht erschöpft. Ist die Anwendung starker Säuren in grösseren Mengen, besonders der »rauchenden« Salz- und Salpetersäure, für den Analytiker und seine Umgebung ebenso unangenehm als störend, so ist sie alles weniger als ökonomisch und dem quantitativen Arbeiten angepasst. Das Abdampfen der überschüssigen Säuremengen gehört zu den misslichsten Operationen bei der Analyse, besonders deshalb, weil oft Substanzteilchen leicht flüchtigen Charakters von den dicken Rauchwolken mitgerissen werden, wenn man nicht tagelang auf Wasserbädern abdampft. Davor ist man bei den Aufschliessungen mit Chlor bewahrt, hier arbeitet man auf die rationellste Weise mit verhältnismäfsig geringem Überschuss, der auf die einfachste Art wieder herausgeschafft werden kann.

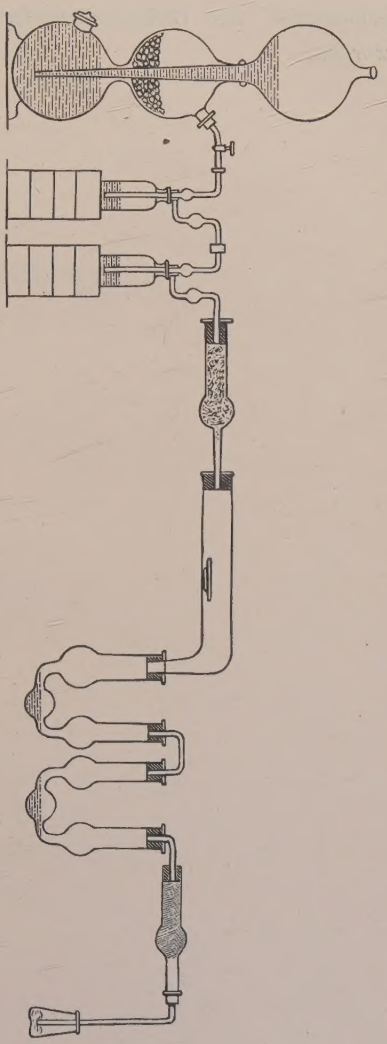
Weitere Vorzüge dieser Methode anzuführen kann ich mir ersparen; niemand, der sich mit ihr vertraut gemacht hat, wird da, wo sie anwendbar ist, also bei den meisten sulfidischen Erzen nnd Hüttenprodukten, sich einer anderen Aufschliessungsart bedienen. Die Kompliziertheit des Apparates wird reichlich aufgewogen durch die grossen Vorteile, welche dabei als Zeit- und Arbeitsersparnisse auftreten. Nur soll zuletzt noch eines Umstands Erwähnung getan sein: auch im quantitativen Laboratorium schadet es nichts, wenn ästhetischen Rücksichten einigermafsen Rechnung getragen wird. Wenige Methoden arbeiten so sauber und einer quantitativen Analyse entgegenkommend, wie gerade unsere Methode, was nicht zu unterschätzen ist, wenn es gilt, ihr überall Eingang zu verschaffen und Freunde zu gewinnen.

VII.

Zum Schlusse seien im Zusammenhang einige Bemerkungen über die vorteilhafteste Anordnung des bei diesen Aufschliessungen verwendeten Apparates gemacht.

Das im Kipp'schen Apparate (Fig. 1) entwickelte Gas durchstreicht in langsamem Strome die beiden mit Wasser, beziehungsweise konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen, zur vollständigen Trocknung noch eine mit Chlorkalzium gefüllte Röhre, um in der Kaliglasröhre auf die im Schiffchen befindliche Erzprobe einzuwirken. Die Asbestschicht hinter dem Schiffchen kann bei leicht aufschliessbarem Erze, das stark arsen- und antimoahnltig ist, entbehrt werden Das ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre, welches mit zwei Péligot-röhren in Verbindung steht, darf nicht zu eng sein, weil es sonst durch Sublimationsprodukte verstopft werden kann. Die Péligot-Röhren werden vor dem Gebrauche getrocknet und mittels Trichterrohres vorsichtig soweit mit verdünnter Salzsäure gefüllt, dass die untere Kugel von den seitlichen gerade abgeschlossen ist. Auf das zweite Péligot-Rohr ist wagrecht eine mit feuchtem Asbest gefüllte Röhre aufgesetzt und diese mit einem verdünnte Natronlauge haltenden Kölbchen verbunden.

Fig. 1.



Die Verbrennungsröhre wird vor dem Versuche leicht angewärmt,

um die letzten Spuren Feuchtigkeit zu entfernen, dann wird der ganze Apparat mit Chlor gefüllt. Man lässt den Gasstrom nie schneller als 150 Blasen in der Minute gehen und erwärmt je nach Bedarf mittels Flachbrenners. — Bei Anwendung eines Asbestpfropfens hat man dafür zu sorgen, dass nichts nach rückwärts destilliert; die Röhre wird für solche Fälle etwas länger genommen. — Das weitere Verfahren ist gelegentlich der Bleiglanz-Analyse (Seite 31) ausführlich beschrieben worden.